Über die

Viskosität und Elastizität

von

Seifenlösungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Herbert Jores

aus Posen

Tag der Promotion 6. August 1926

DRESDEN und LEIPZIG 1926

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

30

Referenten:

Herr Prof. Dr. F. Haber.

Herr Prof Dr. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Viskosität und Elastizität von Seifenlösungen.

(Mit 7 Figuren.)

Über das Verhalten weniger kolloider Gebilde sind wir so gut unterrichtet, wie über das der Sole, Gele und Koagele, die die Seifen geben. Wir denken hier namentlich an die Untersuchungen von McBain und Zsigmondy und ihren Mitarbeitern, von Martin H. Fischer u. a. Daß auch wir Versuche über Seifensole angestellt haben, hat namentlich folgenden Grund: Es war früher von Freundlich und Seifriz[1]) und Freundlich und Fräulein Schalek[2]) beobachtet worden, daß „Seifenlösungen" auffallende elastische Eigenschaften haben, die sich auch in einem anomalen Verhalten bei Zähigkeitsmessungen äußern. Es schien sich besonders auch ein eigentümlicher Unterschied zwischen Oleaten einerseits, Palmitaten und Stearaten andererseits herauszustellen. Es war daher lohnend, an diesen Gebilden die Abweichungen vom Newtonschen Gesetz der Zähigkeit, das eine Proportionalität zwischen Reibungswiderstand und Geschwindigkeitsgefälle fordert, eingehender zu untersuchen.

Ausführung der Versuche.

Die Messungen wurden durchweg mit dem Couetteschen Apparat[3]) angestellt in der von Hatschek[4]) verbesserten Form. Das Verfahren beruht bekanntlich darauf, daß man ein äußeres Zylindergefäß, in dem sich die Flüssigkeit befindet, sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit drehen läßt. In der Flüssigkeit hängt ein Zylinder an einem feinen Draht. Er wird durch die Bewegung der Flüssigkeit um einen Winkel gedreht, den man mit Hilfe eines

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 233 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 153 (1924).
[3]) Ann. d. chim. et d. phys. (5) **21**, 433 (1890).
[4]) Koll.-Zeitschr. **12**, 238 (1913); **13**, 88 (1913).

am Draht befestigten Spiegels mit Fernrohr und Skala abliest. Die Vorzüge der Anordnung bestehen darin, daß man mit kleinen Schergeschwindigkeiten arbeiten kann, und daß sich das Geschwindigkeitsgefälle G ziemlich zuverlässig berechnen läßt. Man darf zunächst ein lineares Gefälle zwischen dem inneren ruhenden Zylinder und dem mit der Winkelgeschwindigkeit w sich drehenden äußeren Zylinder annehmen. Ist der innere Radius des äußeren Zylinders r_E, der des inneren Zylinders r_A, so gilt

$$G = \frac{r_E \, w}{r_E - r_A} \cdot \qquad (1)$$

Streng richtig ist dies nicht, und bei normalen Flüssigkeiten läßt sich auch die Größe des Gefälles für jeden Abstand vom Mittelpunkt genau berechnen. Die so erhaltenen Abweichungen vom linearen Verhalten sind nicht groß und bei den elastischen Flüssigkeiten dürften sie noch kleiner sein. Wegen der mangelnden Kenntnis des Gesetzes, das an die Stelle des Newtonschen Gesetzes tritt, ist eine genauere Berechnung noch nicht möglich und man wird sich mit der Annahme eines konstanten Gefälles begnügen müssen. Bezüglich Einzelheiten der Anordnung sei auf die oben erwähnten Veröffentlichungen verwiesen. Es sei nur bemerkt, daß die Zylinder, soweit sie mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, versilbert waren. Der Apparat stand in einem Kellerraum, dessen Temperatur meist 13° betrug.

Es wurde zuerst versucht, die „Seifenlösungen" aus käuflichen Präparaten von Na-Stearat und Na-Oleat herzustellen. Die Kahlbaumschen Präparate brachten aber recht unregelmäßige Ergebnisse; viel besser waren die mit Merckschen Präparaten. Es erwies sich aber doch als notwendig, die Seifenlösungen selbst zu bereiten. Reine Fettsäuren (von Kahlbaum), die durch Schmelzpunktbestimmungen auf Reinheit geprüft worden waren, vermengte man mit CO_2-freiem Wasser und erhitzte sie in einem Meßkolben bis zum Schmelzen. Dann gab man die entsprechende Menge CO_2-freie NaOH-Lösung hinzu und erhitzte so lange, bis eine klare Lösung entstanden war. Die NaOH-Lösung wurde durch Eintragen von Na-Amalgam in CO_2-freies Wasser hergestellt.

Man wird sich fragen: In welchem Zustand befanden sich diese Lösungen? Die benutzten Na-Oleatlösungen hatten Konzentrationen zwischen 0,5 und 1 Proz., sie waren also etwa 0,015 bis 0,03 normal. Da nach Fräulein Laing und McBain[1]) die Löslichkeit des Na-Oleats bei 18° in Wasser etwa 0,39 normal beträgt, so wären unsere Na-Oleatelösungen durchaus ungesättigt. Damit stimmte überein, daß sie sowohl für den Augenschein wie auch unter dem Ultramikroskop völlig klar waren und sich beliebig lange hielten. In der Lösung hat man also zum Teil echt gelöstes und in seine Ionen zerfallendes Na-Oleat und einen bestimmten Prozentsatz von Kolloidionen und von neutralem lyophilen Kolloid, das durch die Neutralisation der Kolloidionen entsteht. Aus den Na-Stearatlösungen dagegen setzte sich, zumal wenn sie verdünnt waren, nach einigen Stunden Seife ab. Sie zeigten Schlieren von schönem Seidenglanz. Im Ultramikroskop sah man zunächst kleine, stark fun-

[1]) Journ. chem. Soc. London **117**, 1524 (1920).

kelnde Teilchen in Brownscher Bewegung, wohl flache Kriställchen. Bei höheren Konzentrationen und namentlich beim raschen Abkühlen bekam man gallertige Flüssigkeiten, die im Ultramikroskop neben dem erwähnten Kriställchen viele außerordentlich lange, vielfach verschlungene Fäden erkennen ließen. Die Löslichkeit des Na-Stearats ist sicher viel geringer als die des Na-Oleats. Kratz[1]) bezeichnet das Na-Stearat als bei Zimmertemperatur praktisch unlöslich. Nach Fräulein Laing und McBain[2]) ist die Konzentration einer gesättigten Lösung von Na-Palmitat bei 25° etwa 0,008 normal, nach Leeten[3]) ist sie bei 18° 0,00024 normal, und das Na-Stearat ist sicher schwerer löslich. Die von uns verwendeten Konzentrationen lagen in dem Bereich von etwa 0,002 bis 0,01, waren demnach konzentrierter als gesättigt. Die Lösungen des Na-Stearats enthalten also ausgeschiedene Teilchen der Seife. Man kann sie als Sole bezeichnen, die außer dem etwaigen Gehalt an Kolloidionen und an hochdispersem, durch Neutralisation der Kolloidionen entstandenen Seifenkolloid noch eine gröbere disperse Phase, das ausgeschiedene Seifenkolloid ,enthalten. Dieses kann je nach seinen Entstehungsbedingungen verschiedene Formen haben, worauf später noch näher eingegangen wird. McBain würde diese Gebilde verdünnte, in Seifensolen enthaltene Koagele nennen.

Ähnlich verhalten sich die Na-Salze der Palmitin-, Laurin-, Eruka- und Stearolsäure, während das Natriumsalz der Rizinolsäure mehr dem Natriumoleat ähnelt.

Versuche mit reinen Seifen.

Die Messungsergebnisse werden ebenso dargestellt, wie in unserer vorläufigen Mitteilung.[4]) Nach dem Newtonschen Gesetz der Reibung ist der Reibungswiderstand R dem Geschwindigkeitsgefälle G proportional, also

$$R = \eta G. \qquad (2)$$

Die Ablenkung des inneren Zylinders s ist dem Reibungswiderstand proportional. Trägt man also Werte von s als Ordinaten und G als Abszissen in ein Koordinatennetz ein, so erhält man eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Der Tangens des Neigungswinkels gegen die Abszissenachse ist dem Zähigkeitskoeffizienten η proportional. Dies einfache

[1]) Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie **44**, 25, 37, 49, 65 (1924)
[2]) Journ. chem. Soc. London **117**, 1525 (1920).
[3]) Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie **43**, 50, 65, 81 (1923).
[4]) Freundlich u. Jores, Koll.-Zeitschr. **36**, 241 (1925).

Verhalten fand sich bei den Lösungen des Na-Oleats und auch bei verdünnten Lösungen des Na-Stearats. Tabelle 1 enthält die Messungen an einer Lösung des Na-Oleats, die einprozentig war, Tabelle 2 die Messungen an Lösungen des Na-Stearats; Präparat 1 stammt von Merck, Präparat 2 war selbst hergestellt. Die Konzentration betrug in beiden Fällen 0,1 Proz.

Tabelle 1.

Reibungswiderstand einer Na-Oleatlösung.

w	G	s
17,8	1,88	0,6
18,7	1,97	0,65
29,3	3,09	1,0
45,5	4,80	1,7
65,5	6,90	2,55
73,5	7,75	2,9

Tabelle 2.

Reibungswiderstand von Na-Stearatlösungen.

Präparat 1			Präparat 2		
w	G	s	w	G	s
12,4	1,3	0,38	8,65	0,91	0,27
24,7	2,6	0,78	13,6	1,4	0,43
34,5	3,65	1,07	20,5	2,16	0,62
50,5	5,3	1,6	26,3	2,77	0,80
69,5	7,3	2,35	36	3,8	1,14
			48	5,06	1,64
			60	6,33	2,08
			72	7,6	2,50

Die Viskosität dieser Lösungen ist nur um wenige Prozent (5 bis 10 Proz.) höher als die des reinen Wassers. Auch das Altern macht hier wenig aus. Nach 11 Tagen fand man für die Lösungen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind, praktisch die gleichen Werte. Bei der Na-Stearat-Lösung konnte eine zeitliche Veränderung nicht verfolgt werden, weil die Lösung im Laufe der Zeit einen Niederschlag von Seife absetzte. Lösungen von Na-Stearat, die etwas ausgeschiedene Seife enthalten, sind also im gewöhnlichen Sinne des Wortes rein zähe

unelastische Flüssigkeiten, die sich nicht merklich von Wasser unterscheiden.

Dies Ergebnis widersprach in einem Punkte denen von Freundlich und Fräulein Schalek. Diese fanden bei einer 0,1prozentigen Lösung von Na-Stearat von Merck ein ausgesprochen elastisches Verhalten. Nach dem, was später mitgeteilt wird, beruht dies wohl darauf, daß diese Lösungen nicht so rein wie die jetzt von uns benutzten Lösungen waren.[1]) In Übereinstimmung damit fand auch Wo. Ostwald[2]) mit einem reinen Na-Stearat von M. H. Fischer ein regelrechtes zähes, kein elastisches Verhalten.

Ein ganz ähnliches Verhalten, wie es in Tabelle 1 und 2 gegeben wird, fand sich bei Lösungen von Na-Rizinolat (1,06prozentig) und Na-Stearolat (0,21prozentig).

Anders war das Verhalten von konzentrierteren Na-Stearatlösungen (Merck-Präparat); die Lösung war 0,25prozentig. Sie hielt sich äußerlich wochenlang praktisch homogen, so daß man das Altern verfolgen konnte. Die Ergebnisse finden sich in Fig. 1, in der als Abszisse das Geschwindigkeitsgefälle G, als Ordinate die Ablenkung s eingetragen ist.[3]) Die eingeschriebenen Zahlen bedeuten das Alter der Lösung in Tagen. Für drei der Kurven, nämlich die vom 1., 4. und 61. Tage sind die Zahlenangaben auch in den Tabellen 3 bis 5 mitgeteilt.

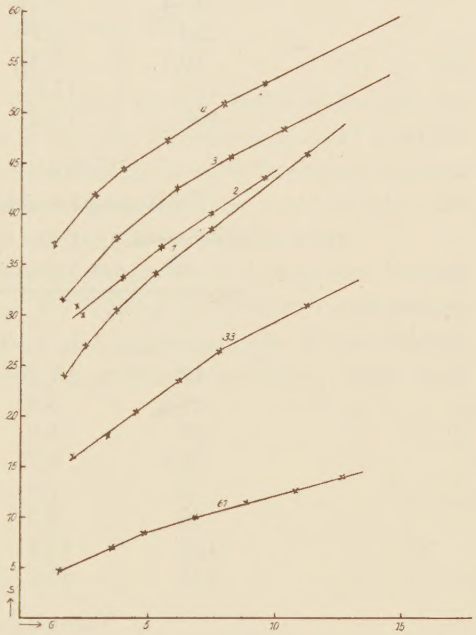

Fig. 1.

[1]) Siehe hierzu auch Seifriz, Colloid. Symposium Monograph 1925.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 72 (1924).

[3]) In der Figur sind die Punkte, die sich auf große G-Werte beziehen, fortgelassen. Sie liegen durchweg zu hoch, wie man aus Tabelle 3—5 ersehen kann. Es beruht dies nach unseren bisherigen Erfahrungen auf einer experimentellen Störung, nämlich auf einer Wirbelbildung bei der größeren Winkelgeschwindigkeit. In der Figur ist eine am 5. Tage gemessene Reihe weggelassen; sie deckt sich fast mit der Kurve für den 2. Tag.

Tabelle 3.
Reibungswiderstand
einer 0,25prozentigen Na-Stearatlösung.
Alter der Lösung 1 Tag.

w	G	s
16	1,7	24,0
24	2,5	27
35,4	3,74	30,5
50	5,27	34,2
70,7	7,47	38,5
106	11,2	46
150	15,8	57

Tabelle 4.
Reibungswiderstand
einer 0,25prozentigen Na-Stearatlösung.
Alter der Lösung 4 Tage.

w	G	s
12	1,26	37
27,5	2,9	42
38	4,0	44,5
54,5	5,75	47,2
75	7,9	51
90	9,5	53
124	13,1	59,5
144	15,2	64

Tabelle 5.
Reibungswiderstand
einer 0,25prozentigen Na-Stearatlösung.
Alter der Lösung 61 Tage.

w	G	s
13,6	1,5	4,7
34,2	3,6	6,9
46	4,85	8,4
65,5	6,9	9,9
84	8,85	11,4
103	10,85	12,6
120	12,65	13,9
150	15,8	17,3
212	22,4	22,3

Diese Lösung ist also nicht nur zähe, sondern ausgesprochen elastisch. Die Kurven sind keine Geraden, die durch den Nullpunkt gehen; nur der dem größeren Geschwindigkeitsgefälle zugehörige Teil ist gerade. Rückwärts verlängert würde er die Ordinatenachse schneiden. Bei kleineren G-Werten krümmt sich die Kurve der Abszissenachse zu; sie würde aber auch dort, rückwärts verlängert, nicht durch den Nullpunkt gehen. Dies ist eine Kurvenform, der man bei elastischen Solen häufig begegnet. Die einfache, von Szegvari[1]) in einigen Fällen gefundene Beziehung, daß die s-G-Kurve bei elastischen Solen zwar gerade ist, aber nicht durch den Nullpunkt geht,

$$R = \eta G + \vartheta \qquad (3)$$

bewährt sich nicht. In dieser Gleichung ist die Größe ϑ das auf der Ordinatenachse ausgeschnittene Stück, das Fließelastizität genannt wurde. In unserem Fall ist die Fließelastizität nicht konstant, sondern sie wächst mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle und erreicht erst bei großen Werten von G einen konstanten Grenzwert.

Um angenähert ein Bild der zeitlichen Veränderung der Lösung zu erhalten, wurde das Verhalten der Kurven bei großem Geschwindigkeitsgefälle verglichen. Als Maß der Fließelastizität ϑ betrachtete man das auf der Ordinatenachse ausgeschnittene Stück, wenn man

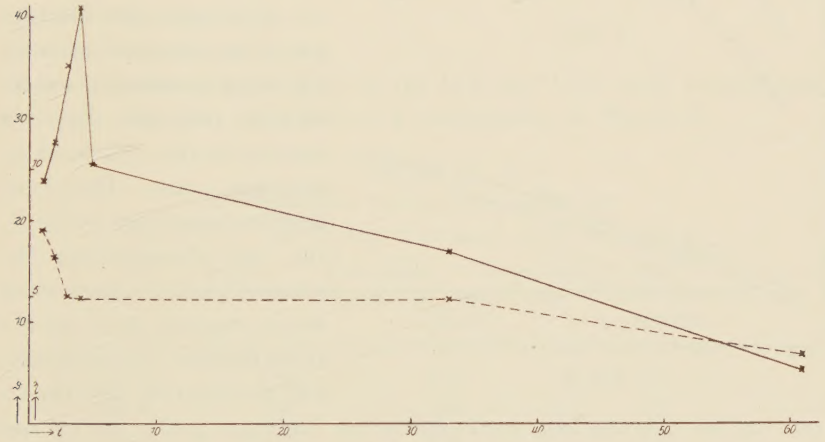

Fig. 2.

den geraden Teil der Kurve rückwärts verlängerte. Als Maß für die echte Viskosität diente der Tangens des Neigungswinkels, den eben dieser Teil der Kurve mit der Abszissenachse bildet. Fig. 2 zeigt den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 177 (1924).

Verlauf der beiden Größen.[1]) Die Abszisse ist die Zeit t in Tagen, die Ordinaten sind ϑ (ausgezogen) und η (gestrichelt). Die η-Werte wurden für den des Wassers gleich 1 umgerechnet. ϑ hat anfangs ein deutliches Maximum, sinkt dann später ausgesprochen, η nimmt von vornherein ab. Die Flüssigkeit wird also in längeren Zeiten immer weniger zäh und elastisch.

Im Ultramikroskop ändert sich das Bild in der gleichen Zeit in der folgenden Weise. In den ersten Tagen sieht man eine große Zahl kleiner, funkelnder Teilchen in lebhafter Brownscher Bewegung; das Funkeln deutet auf eine nichtkugelige Form. Außerdem sieht man eine erhebliche Zahl ziemlich langer Fäden. Nach einigen Wochen sind die Fäden fast völlig verschwunden. Man sieht nur noch einige Teilchen in lebhafter Bewegung. Bevorzugt haben sich unregelmäßig begrenzte flache Kristalle gebildet, wie sie schon Zsigmondy und Bachmann[2]) beschrieben haben. Die deutliche Elastizität scheint also mit der Gegenwart fadenförmiger Teilchen verknüpft zu sein.

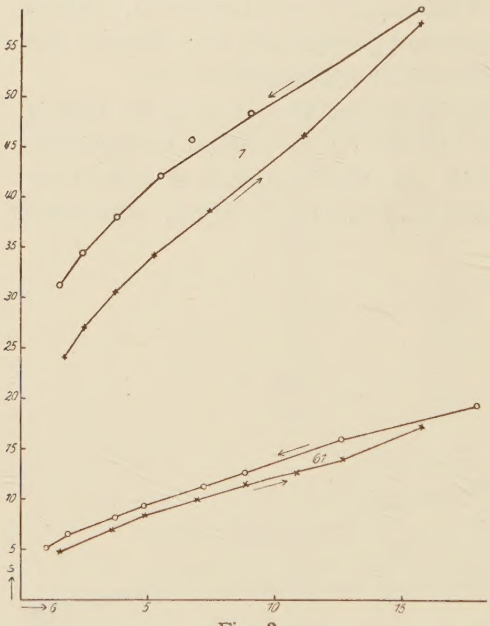

Fig. 3.

Während die Messungen in verdünnten Lösungen durchaus umkehrbar waren, machte sich hier bei den konzentrierten Na-Stearatlösungen eine Hysteresis deutlich bemerkbar (s. Fig. 3). Die bei abnehmender Geschwindigkeit gemessene Kurve lag stets über der mit zunehmender Geschwindigkeit gemessenen. Die Hysteresis ist bei den frischen, stark elastischen Lösungen größer als bei den gealterten wenig elastischen Lösungen. Die in den Kurven angeschriebenen Zahlen beziehen sich auf das Alter der Lösungen in Tagen.

[1]) Die am 5. Tage gemessene Kurve war etwas unregelmäßiger als die anderen. Die Punkte für höhere Geschwindigkeitsgefälle lagen hier der Bestimmung des η-Wertes ungünstig. Auch der ϑ-Wert ist nicht sehr sicher, er dürfte aber doch ungefähr dem in Frage kommenden Verlauf entsprechen.

[2]) Kolloidzeitschr. **11**, 145 (1912).

Der Einfluß der Temperatur läßt sich mit Hilfe des Couetteschen Apparates nicht leicht genau messen, da es nicht ganz einfach ist, die ganze Anordnung auf eine andere Temperatur zu bringen. Man mußte sich damit begnügen, die Lösungen warm in das Meßgefäß einzufüllen und möglichst rasch zu messen. Während eines Versuchs hat man mit Änderungen der Temperatur bis zu 1,5° zu rechnen. Die Messungen sind daher wenig genau. Immerhin geht aus Fig. 4,[1]) die Versuche mit einer 0,15prozentigen Na-Stearatlösung wiedergibt, folgendes hervor: Bei höheren Temperaturen (über 20°) gilt merklich das Newtonsche Gesetz. Erst bei niedrigeren Temperaturen ist die Lösung deutlich elastisch.

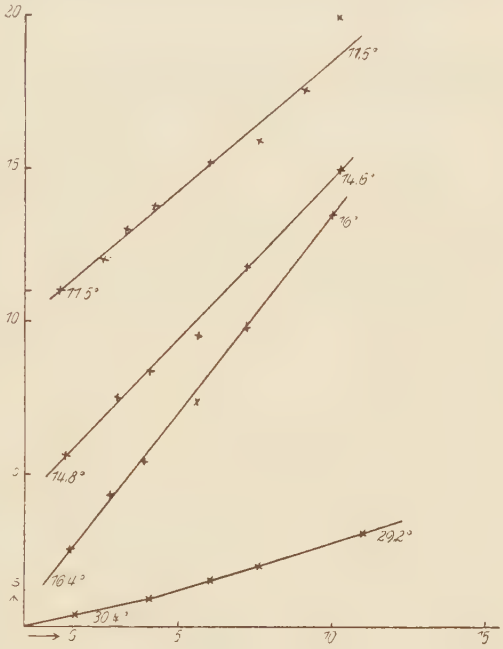

Fig. 4.

Übrigens lassen sich die Kurven für 14,6 und 11,5° recht befriedigend durch die Szegvarische Formel 3 wiedergeben (s. Tabelle 6).

Tabelle 6.

Reibungswiderstandskurve

berechnet nach der Formel von Szegvari.

$\eta^2) = 1{,}024; \quad \vartheta = 4{,}25. \quad t = 14{,}8^0 - 14{,}6^0.$

w	G	s (beob.)	s (berech.)
12,75	1,35	5,6	5,6
28,3	3,0	7,5	7,3
38,3	4,05	8,4	8,4
53	5,6	9,5	10
68	7,2	11,8	11,6
97,5	10,3	15	14,8

[1]) Fig. 4 enthält nicht alle Versuchsreihen. Eine bei 26° gemessene Kurve lag dicht an der bei 29° gemessenen. Eine bei 19° bestimmte verlief näher an der für 26° geltenden als an der für 16° gefundenen.

[2]) Als η ist hier einfach der Tangens des Neigungswinkels genommen.

Versuche mit Seifengemischen.

Die Lösungen von zwei Seifen wurden in der Weise bereitet, daß man die beiden Fettsäuren einwog, die berechnete Menge NaOH-Lösung zugab und erhitzte. Die einfache Mischung zweier fertiger Seifenlösungen genügt nicht, wenn man die Wirkungen erzielen will, die im nachfolgenden beschrieben werden. Man müßte nach der Mischung der beiden Lösungen erst noch einmal erhitzen, wollte man Lösungen haben, die die gleichen Eigenschaften zeigen.

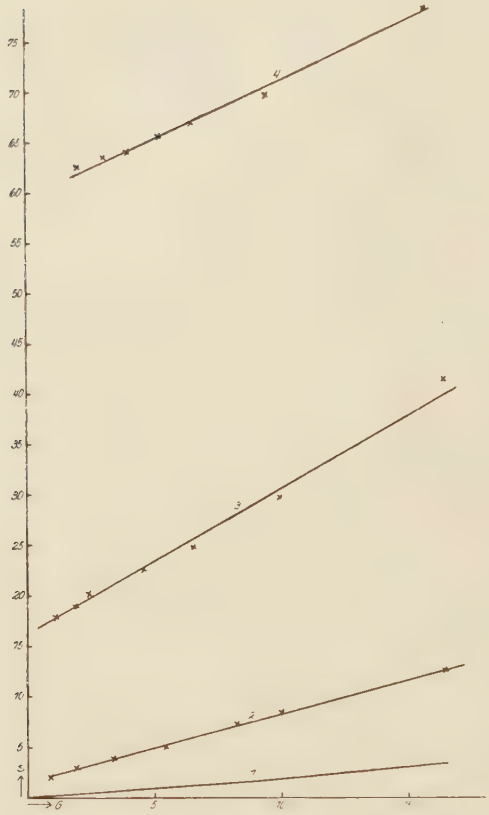

Fig. 5.

Das eigentümliche Verhalten solcher Lösungen ist schon in der früher erwähnten, vorläufigen Mitteilung geschildert worden: Die Lösung der Seifengemische erweist sich als stark elastisch, obwohl die beiden reinen Seifenlösungen in der gleichen Konzentration ganz unelastisch sind und das regelmäßige Verhalten einer nur zähen Flüssigkeit zeigen (s. Fig. 1, Kolloid-Zeitschr. 36, 241, 1925). Diese Elastizität hängt damit zusammen, daß die gemischte Lösung unter dem Ultramikroskop reichlich Fäden erkennen läßt, während die reine Na-Oleatlösung praktisch optisch leer ist, die Na-Stearatlösung eine verhältnismäßig kleinere Zahl stäbchenförmiger Kriställchen enthält.

Dies Verhalten bestätigte sich immer wieder. Es mag auf die Abhängigkeit von einigen Einflüssen eingegangen werden. Ein wachsender Gehalt an Na-Stearat bei konstantem Gehalt an Na-Oleat wirkt eindeutig in dem Sinne, daß damit die Elastizität stark wächst. In der Fig. 5 bezieht sich

Kurve 1 auf reines Wasser zum Vergleich
„ 2 auf eine Lösung von 0,056 Proz. Oleat + 0,053 Proz. Stearat
„ 3 „ „ „ „ 0,06 „ „ + 0,1 „ „
„ 4 „ „ „ „ 0,05 „ „ + 0,21 „ „

Die Kurven sind alles Versuche mit ansteigendem Gefälle. Die Hysteresis war, namentlich im Fall der Kurve 4, überaus stark.

Der Einfluß des Na-Oleatgehaltes bei konstantem Gehalt an Na-Stearat läßt sich nicht ebenso eindeutig darstellen. Zwei Versuchsreihen mit ziemlich kleinen Konzentrationen beider Seifen — Na-Stearat etwa 0,05 Proz., Na-Oleat etwa 0,056 bzw. 0,21 Proz. — hatten das Ergebnis, daß die Lösung mit kleinerem Oleatgehalt ein wenig elastischer war als die mit größeren (s. Tabelle 7 und 8).

Tabelle 7.

Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Stearat.
Gehalt an Na-Oleat 0,056 Proz., an Na-Stearat 0,053 Proz.

w	G	s
8,6	0,9	2
18	1,9	3
32,5	3,4	3,8
51,5	5,44	5
78	8,24	7,2
95	10	8,2
156	16,45	12,5

Tabelle 8.

Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Stearat.
Gehalt an Na-Oleat 0,21 Proz., an Na-Stearat 0,05 Proz.

w	G	s
9,4	0,99	2
18,5	1,9	2,5
29,5	3,1	3,1
49	5,16	4,3
67	7,06	6,2
97	10,0	7,7

Zwei weitere Versuchsreihen aber, mit einem Na-Stearatgehalt von 0,1 Proz., einem Na-Oleat von 0,44 bzw. 2,1 Proz. hatten das umgekehrte Ergebnis: Die Elastizität war merklich größer in der Lösung mit mehr Oleat. Die Versuchsreihen mit 0,1 Proz. Na-Stearat und 0,44 Proz. Oleat finden sich in der Tabelle 3 auf S. 242 der mehrfach erwähnten vorläufigen Mitteilung. Die mit 0,1 Proz. Stearat und 2,1 Proz. Oleat ist in Tabelle 9 angeführt; beide vereinigt in Fig. 6. Hier bezieht sich

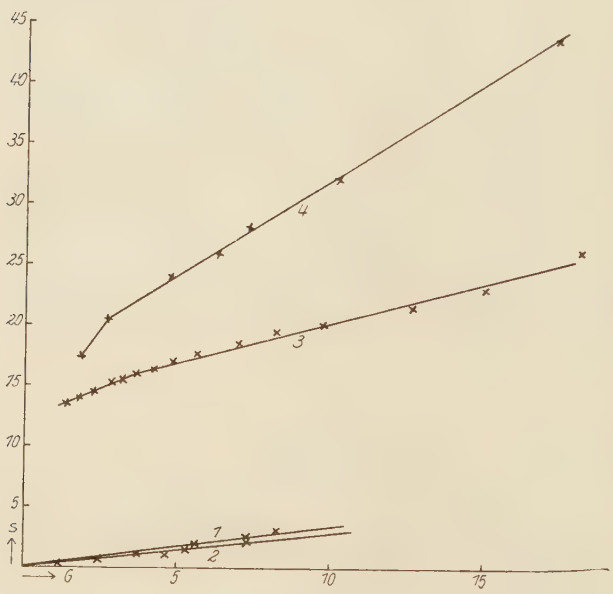

Fig. 6.

Kurve 1 auf eine reine 0,54prozentige Na-Oleatlösung
„ 2 auf eine reine 0,1prozentige Na-Stearatlösung
„ 3 auf das Gemisch 0,1 Proz. Stearat + 0,44 Proz. Na-Oleat
„ 4 auf das Gemisch 0,1 Proz. Stearat + 2,1 Proz. Na-Oleat

Tabelle 9.

Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Stearat.
Gehalt an Na-Oleat 2,1 Proz., an Na-Stearat 0,1 Proz.

w	G	
17	1,8	17,5
25,7	2,7	20,5
45	4,74	24
60	6,3	26
69	7,3	28
97,5	10,2	32
164	17,3	43,5

Wie aus der theoretischen Erörterung später hervorgehen wird, ist es nicht ausgeschlossen, daß dies scheinbar unregelmäßige Verhalten nicht zufällig ist, etwa von einer verschieden raschen Alterung herrührt, sondern mit dem Wesen der Einwirkung des Na-Oleats verknüpft ist. Das Gemisch mit 2,1 Proz. Na-Oleat, ebenso wie ein anderes mit ebensoviel Stearat und 1 Proz. Oleat, erstarrte im Laufe von 1—2 Tagen zu einem festen Koagel.

Die Alterung verlief auch in diesen Lösungen von Seifengemischen ähnlich wie im Falle der Lösungen von reinen Seifen. In längeren Zeiten nahm die Elastizität wie die Viskosität stark ab.

Es wurden auch die Gemische einiger anderer Seifen untersucht. Ein Gemisch von Na-Palmitat und Na-Oleat — 0,1 Proz. Na-Palmitat + 0,23 Proz. Na-Oleat — verhielt sich ebenso wie ein Gemisch von Na-Stereat und Na-Oleat. Elastizität und Zähigkeit waren ausgesprochen, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 10.

Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Palmitat.

Gehalt an Na-Oleat 0,23 Proz., an Na-Palmitat 0,1 Proz.

w	G	s
13,8	1,46	11,1
25,7	2,74	13,8
36,9	3,90	16,3
53,7	5,67	20
68,0	7,20	23
85,7	9,05	26,8
100	10,5	29,4
133	14,0	36,5

Der Viskositätskoeffizient ist etwa gleich 9,4, wenn der des Wassers gleich 1 genommen ist.

Dagegen verhielten sich folgende Gemische

0,11 Proz. Na-Laurat + 0,21 Proz. Oleat
0,1 „ Na-Stearolat + 0,21 Proz. Oleat
0,1 „ Erukat + 0,21 Proz. Oleat

unelastisch wie gewöhnliche Flüssigkeiten (s. Tabelle 11—13).

Tabelle 11.
Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Laurat.
Gehalt an Na-Oleat 0,21 Proz., an Na-Laurat 0,11 Proz.

w	G	s
18	1,9	0,6
31	3,27	1,0
43,4	4,57	1,4
59	6,2	2,0
75	7,9	2,7
100	10,5	3,9

Tabelle 12.
Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Stearolat.
Gehalt an Na-Oleat 0,21 Proz., an Na-Stearolat 0,1 Proz.

w	G	s
23,5	2,48	0,75
38,3	4,05	1,3
52,2	5,5	1,8
69,3	7,3	2,5
87,8	9,25	3,3
106	11,2	4,2

Tabelle 13.
Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Oleat + Na-Erukat.
Gehalt an Na-Oleat 0,21 Proz., an Na-Erukat 0,1 Proz.

w	G	s
22	2,3	0,7
40	4,2	1,3
52,2	5,5	1,8
70.6	7,45	2,6
86,7	9,15	3,3
104	11	4,2

Da die Rizinolsäure der Ölsäure ähnlich ist — sie ist wie diese bei Zimmertemperatur flüssig und mit Alkohol und Äther mischbar — so wurde geprüft, ob etwa Na-Rizinolat auch in diesen Gemischen sich dem

Na-Oleat ähnlich verhält. Wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt, ist ein Gemisch von 0,2 Proz. Na-Rizinolat + 0,05 Proz. Na-Stearat etwa ebenso elastisch wie das Gemisch Na-Oleat + Na-Stearat in Tabelle 8. Die Viskosität ist merklich größer (4,1 gegen 3,0).

Tabelle 14.

Reibungswiderstand
einer Lösung von Na-Rizinolat + Na-Stearat.
Gehalt an Na-Rizinolat 0,2 Proz., an Na-Stearat 0,05 Proz.

w	G	s
12,8	1,35	1,9
17,1	1, 8	2,4
31	3,27	4
41,4	4,36	5,2
56,3	5,95	6,1
72	7,6	8,5
103	10,8	11,4
160	16,9	16,2
225	23,7	23

Bezüglich der Messung des Temperatureinflusses gilt das gleiche, was oben erwähnt wurde. Die Ergebnisse zweier größerer Versuchsreihen glichen völlig den auf Fig. 4 dargestellten Befunden. Sie wurden mit folgenden Gemischen angestellt:

0,23 Proz. Na-Oleat +
0,1 Proz. Na-Palmitat
0,4 Proz. Na-Rizinolat +
0,05 Proz. Na-Stearat

Bei höheren Temperaturen gehorchen die Lösungen dem Newtonschen Gesetz, bei niedrigen werden die Abweichungen immer größer. Beim Gemisch Na-Oleat + Na-Palmitat wurden sie bei etwa 18° bemerkbar, beim Gemisch mit Na-Rizinolat schon bei etwa 22°. In Fig. 7

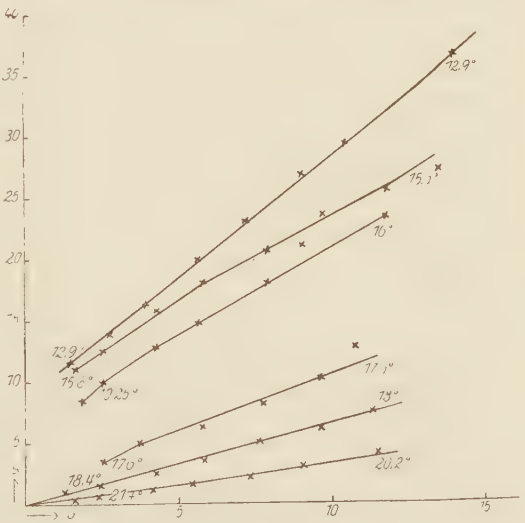

Fig. 7.

finden sich die s-G-Kurven in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie beim Gemisch Na-Oleat + Na-Palmitat gefunden wurden.

Ultramikroskopisches Verhalten und Strömungsdoppelbrechung der Seifenlösungen.

Immer wieder bestätigte sich das oben erwähnte Verhalten, daß ausgesprochen elastische Seifenlösungen unter dem Ultramikroskop zahlreiche stäbchen- oder fadenförmige Teilchen zeigen. Das war in besonders starkem Maße in den Lösungen der Fall, die ein Gemisch von Na-Oleat und Na-Stearat enthielten. Überraschend war oft die Länge der Fäden. Es war vielfach überhaupt nicht möglich, unter dem Ultramikroskop einen einzelnen Faden bis zu seinem Ende zu verfolgen. Parallel mit diesem Vorhandensein der Fäden ging eine Neigung der Lösung, sich in Fäden ausziehen zu lassen. Dies war namentlich bei dem auf S. 27 erwähnten, an Na-Oleat reichen Gemisch der Fall. Man konnte durch Eintauchen eines Glasstabes und rasches Herausziehen Fäden von $^1/_2$ m Länge herstellen, die an der Luft rasch trockneten und starken Spinnenfäden glichen.

Mehrfach wurde in den Lösungen der Seifengemische folgende merkwürdige, schon von McBain[1]) beschriebene Erscheinung beobachtet. Außer den Fäden fanden sich stets kleine Kolloidteilchen in den Lösungen, die lebhafte Brownsche Bewegungen ausführten. Manchmal saßen die Teilchen an einem Faden fest; aber nicht ganz fest, denn sie führten in der Längsrichtung des Fadens eine eindimensionale Brownsche Bewegung aus. Es besteht also ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen Teilchen und Faden. Das Teilchen kann nicht unmittelbar den Faden berühren, weil abstoßende Kräfte dies verhindern. Andererseits kann es den Faden nicht verlassen, weil es durch eine Anziehung gebunden ist. Man hat es wohl mit ähnlichen Zuständen zu tun, wie sie Zocher[2]) als spontane Strukturen im Vanadinpentoxyd- und Eisenoxydsol beschrieben hat. Nach Haber[3]) sind es die Ionenhüllen um die Kolloidteilchen, die bei der Annäherung der Teilchen aneinander deformiert werden, und die dadurch dies Gleichgewicht bedingen. Infolge der Deformation entstehen anziehende elektrische Kräfte zwischen Teilchen und Fäden. Die Osmose bedingt andererseits ein Bestreben der Ionenhüllen, die ursprüngliche Symmetrie wieder herzustellen, und dies verursacht eine Abstoßung. Merk-

[1]) McBain und Salmon, Proc. Roy. Soc. London **98**, A 398 (1921).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **147**, 91 (1925).
[3]) Journ. of the Franklin Institut 1925, S. 437.

würdig ist nur, daß sich diese Zustände in den Seifenlösungen bei so hohen Elektrolytkonzentrationen halten, die in hydrophoben Solen längst zur Koagulation geführt hätten. Vielleicht spielt hier die Hydratation der Teilchen eine Rolle, wenn es auch schwer fällt, sich von diesem Einfluß ein Bild zu machen.

Daß die Bindung des Teilchens an dem Faden ziemlich locker ist, geht aus folgender Beobachtung hervor, die freilich nur einmal gemacht wurde. Ein frei in der Flüssigkeit sich bewegendes Teilchen prallte an ein zweites Teilchen an, das an einem Faden seine eindimensionale Brownsche Bewegung ausführte. Das zweite Teilchen wurde daraufhin vom Faden gelöst, bewegte sich frei umher und konnte bald nicht länger verfolgt werden.

Die Strömungsdoppelbrechung der Lösungen wurde nach Zocher[1]) mit Hilfe des sog. Wirbelkreuzes verfolgt. Man versetzt die Flüssigkeit in einem aufrechtstehenden Zylinder in eine drehende Bewegung und betrachtet die Flüssigkeit zwischen gekreuzten Polarisatoren. Mit Hilfe eines Gipsplättchens vom Rot erster Ordnung läßt sich das Vorzeichen der Doppelbrechung feststellen. Na-Oleatlösungen zeigten meist keine erkennbare Doppelbrechung. War eine Spur vorhanden, so war sie negativ. Die Na-Stearatlösungen und gemischten Lösungen, die neben Na-Oleat Na-Stearat oder Na-Palmitat enthielten, waren stark positiv doppelbrechend. Die Doppelbrechung wuchs proportional zu dem Gehalt an Stearat. Durch Erhitzen der Lösungen wurde die Doppelbrechung geringer und verschwand schließlich. Beim Abkühlen trat sie wieder auf. Läßt man die Lösungen an der Luft stehen, so ändert die Doppelbrechung ihr Vorzeichen, sie wird negativ.[2]) Es beruht dies augenscheinlich auf der Einwirkung der Kohlensäure, die Fettsäure frei macht. Die so entstehenden fettsäurehaltigen Koagelteilchen sind negativ doppelbrechend, während die ursprünglichen Koagelfäden der Seifen positiv sind. Diese negative Doppelbrechung verschwindet nicht beim Erhitzen, offenbar weil sich die Fettsäure nicht löst und fettsäurehaltige Seifenkoagelteilchen auch in der Wärme erhalten bleiben.

Erörterung der Ergebnisse.

Die vorangehenden Versuche haben eindeutig gezeigt, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Elastizität der Seifenlösungen und dem Auftreten langgestreckter, insbesondere fadenförmiger Teil-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 293 (1921).

[2]) Vielleicht beruht hierauf die Angabe von Kratz (Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fett-Industrie **44**, 38 (1924)), daß Koagele von K-Palmitat sowohl positiv wie negativ doppelbrechend sein können.

chen. Es ist eine Kraftwirkung zwischen diesen Teilchen vorhanden, wie aus den eben geschilderten ultramikroskopischen Beobachtungen hervorgeht, und wie man sie ja allgemein aus der Schwarmbildung und den spontanen Strukturen in Solen mit anisotropen Teilchen kennt.[1]) Diese Kraftwirkung ist es wohl, die die elastischen Wirkungen bedingt. Es ergibt sich jetzt vor allem die Frage: Worauf beruht die Bildung dieser fadenförmigen Teilchen, weshalb treten sie bevorzugt in den Lösungen der Seifengemische auf?

Folgende Erklärung liegt nahe. Aus stark übersättigten Lösungen scheiden sich am leichtesten unbeständige Formen ab.[2]) Die fadenförmigen Teilchen könnten daher aus einer unbeständigen Formart des Stearats bestehen, die sich vor allem in konzentrierten Lösungen bildet. Sie hat eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer, denn die beständigen flachen Kristalle des Na-Stearats entstehen ziemlich rasch. Daß das Na-Oleat die Bildung dieser langgestreckten Teilchen begünstigt, kann zweierlei Ursache haben. Es ist bekannt, daß Fremdstoffe imstande sind, die Kristallisationsgeschwindigkeit der verschiedenen Kristallflächen eines Kristalles in verschiedenem Maße zu verändern, und daß unter Umständen gerade die Bedingungen für das Auftreten langgestreckter nadelförmiger Kristalle vorteilhaft liegen.[3]) Das Na-Oleat könnte der Fremdstoff sein, der in diesem Sinne die Ausbildung langgestreckter Na-Stearatkristalle begünstigt. Wahrscheinlicher ist eine andere Möglichkeit. Das Na-Oleat scheidet sich in Gemisch mit dem Na-Stearat aus, und diese fadenförmigen Gebilde sind eine Form, die für das Oleat charakteristisch ist, und sie verleiht deshalb dem mit abscheidenden Stearat eine größere Beständigkeit in dieser Form. Für diese Auffassung spricht einmal, daß sich wirklich in diesen Koagelen Na-Oleat mit den anderen Seifen zusammen ausscheidet. Dies ist von McBain und Fräulein Laing[4]) beim Gemisch Na-Oleat + Na-Palmitat analytisch nachgewiesen worden. Bei der völligen Übereinstimmung im Verhalten des Na-Stearats mit dem des Na-Palmitats wird dies auch für das Stearat gelten. Dann versteht man, weshalb man die Wirkung des Oleats nur beobachtet, wenn sich ein Koagel aus der bei hoher Temperatur gemischten Lösung

[1]) Siehe Zocher, Zeitschr. f. anorg. u. allg Chem **147**, 91 (1925).

[2]) Als schönes Beispiel dieser Art sei auf die Bildungsbedingungen der metastabilen Kristalle vom Trihydrat des Calciumoxalats hingewiesen. (Frey, Calciumoxalat-Monohydrat und -Trihydrat in der Pflanze. Dissertation Zürich 1925.)

[3]) Siehe z. B. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. **77**, 680–681 (1911); dann auch Volmer, ebenda **102**, 267 (1922).

[4]) Journ. Chem. Soc. London **117**, 1526 (1920).

ausscheidet. Beim bloßen Mischen der beiden Seifenlösungen entstehen keine Mischphasen von Oleat und Stearat im Koagel. Übrigens hat das Na-Oleat tatsächlich bei höherer Konzentration und stärkeren Übersättigungen eine ausgesprochene Neigung, fadenförmige Gebilde zu geben.

Man kann vielleicht fragen: Sind diese fadenförmigen Gebilde Kristalle oder sind sie eine mesomorphe Phase,[1]) also eine kristalline Flüssigkeit, die sich als metastabile Formart zuerst bildet, und deren Auftreten durch in ihr gelöste Fremdstoffe begünstigt wird, zumal wenn der Fremdstoff selbst eine mesomorphe Form anzunehmen vermag? Hierfür spricht, daß mesomorphe Phasen vielfach fadenförmige Gebilde geben, und daß Oleate, insbesondere NH_4-Oleat, als eine kristallinische Flüssigkeit bekannt ist.

Bezüglich des Einflusses, den der Gehalt an Oleat auf die Elastizität der Lösungen von Seifengemischen ausübt, läßt sich erwarten, daß er nicht ganz einfach zu sein braucht. Ein wachsender Gehalt an Oleat kann einmal eine Steigerung der Zahl der Fädchen und damit eine Erhöhung der Elastizität bedingen. Es könnte aber auch dadurch, daß sich der Gehalt der Koagelfäden an Oleat ändert, die Festigkeit der Einzelfäden und ihr Zusammenhalt ändern, und zwar in dem Sinne, daß er geringer wird. Die Elastizität würde dann mit wachsendem Oleatgehalt abnehmen. Es wurde nun, wie schon erwähnt, in der Tat gefunden, daß bei kleinen Oleatkonzentrationen die Elastizität mit wachsender Konzentration abnimmt, während sie bei größeren Oleatkonzentrationen anwächst. Ob sich aber dies Verhalten schon auf Grund des eben Erörterten erklären läßt, mag fraglich sein. Man müßte ja sicher sein, daß die Alterungsvorgänge, die sich stark geltend machen, bei verschiedener Oleatkonzentration völlig vergleichbar sind.

Es sei noch hinzugefügt, daß auch andere Fremdstoffe imstande sind, die fadenförmige Abscheidung des Na-Stearats zu begünstigen. So zeigte es sich, daß, wenn man Glyzerin einer Na-Stearatlösung zusetzt, diese unter dem Ultramikroskop ein Gewirr feiner Fäden erkennen läßt, während sie in der gleichen Konzentration ohne Glyzerin nur kleine Teilchen zeigte, die in 12 Stunden zu breiteren Nadeln herangewachsen waren. Die glyzerinhaltigen Lösungen geben gallertartige Massen, die leicht in Einzelgallertflocken zerfallen. Es gelang deshalb nicht, die Zähigkeit und Elastizität dieser Lösungen quantitativ zu messen. Da

---

[1]) Friedel, Ann. d. phys. **18**, 273 (1922).

nach Versuchen von Frl. Laing[1]) Glyzerin nicht merklich in das Koagel des Na-Palmitats selbst eintritt — ein Gleiches wird wohl für das Stearat gelten —, so hätte man es hier mit einer Beeinflussung der Formart durch das abgeschiedene Glyzerin zu tun. Ein Zusatz von Lezithin zur Na-Stearatlösung hatte einen ganz anderen Einfluß. Erst bei viel höheren Konzentrationen des Stearats bildete sich eine Gallerte. Bei den gewöhnlichen in dieser Arbeit benutzten Konzentrationen war die Lösung leichtflüssig, zeigte lebhaft seidenglänzende Schlieren und unter dem Mikroskop bewegliche flache Teilchen, die sich nur langsam absetzten. Die Lösungen schäumen stärker als die der reinen Seifen, und der Schaum ist auffallend haltbar. Der Einfluß verschiedener Fremdstoffe auf die Form der verschiedenen Koagelteilchen und die Elastizität ihrer Lösungen sollen noch näher untersucht werden.

Diese Arbeit lehrt, daß die Gallertbildung häufig eine Frage der Kristallisationsgeschwindigkeit ist. Sind die Bedingungen so, daß langgestreckte fadenförmige Teilchen entstehen können, so vermögen diese, wenn sie genügend zahlreich und genügend verflochten sind, das Auftreten einer Gallerte hervorzurufen. Da die Kristallisationsgeschwindigkeit so stark von kleinen Mengen von Verunreinigungen abhängt, können auch kleine Fremdstoffmengen für die Bildung von Gallerten wichtig sein. Um diese Frage handelt es sich wohl bei den mannigfachen Gallertbildungen in Lösungen des Dibenzoylcystins,[2]) der Salze des Chinins und seiner Abkömmlinge,[3]) der Urate[4]) u. a. m.

Biologisch wichtig ist, daß die Zähigkeit und Elastizität einer Flüssigkeit so einschneidend verändert werden kann durch die Gegenwart ähnlicher verwandter Stoffe. Bekanntlich beobachtete man starke Veränderungen in der Viskosität (und Elastizität?) des Protoplasmas bei den Vorgängen, die sich im Ei nach der Befruchtung abspielen.[5]) Man kann sich jetzt vorstellen, wie eine Reduktion (etwa von Ölsäure zur Stearinsäure) eine Lösung entstehen läßt, die ein Gemisch von Seifen enthält, und die deshalb im Gegensatz zur ursprünglichen Lösung stark elastisch ist.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **119**, 1669 (1921).

[2]) Gortner u. W. F. Hoffmann, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 2199 (1921); C. G. L. Wolf u. Rideal, Biochem. Journ. **16**, 548 (1922).

[3]) Rona u Takata, Biochem. Zeitschr. **134**, 97 (1922); Rona, Schmerl u. Zocher, ebendort **137** 413 (1923).

[4]) Keeser u. Zocher, Kolloidchem. Beihefte **17**, 189 (1920).

[5]) Siehe z. B. Heilbrunn, Journ. Exp. Zool. **30**, 211, (1920); **34**, 417 (1921); Zimmermann, Zeitschr. f. Botan. **15**, 113 (1923).

Zusammenfassung.

1. Es wurde mit Hilfe des Couetteschen Apparates Zähigkeit und Elastizität von Lösungen des Na-Oleats, Na-Stearats und des Gemisches beider gemessen. Zum Teil handelte es sich um koagelhaltige Flüssigkeiten. Einige Messungen wurden auch mit Na-Salzen anderer Fettsäuren und ihrer Salze angestellt.

2. Reine Lösungen von Na-Oleat erwiesen sich bis zu einer Konzentration von 2 Proz. als nichtelastisch, sondern nur zäh. Das gleiche gilt für eine verdünnte Lösung (bis 0,1 Proz.) von Na-Stearat.

3. Konzentrierte Lösungen von Na-Stearat sind ausgesprochen elastisch, d. h. sie weichen stark von der Newtonschen Grundgleichung der Zähigkeit ab.

4. Noch auffallender ist die Elastizität in Lösungen, die Gemische von Na-Oleat und Na-Stearat enthalten. Sie können stark elastisch sein, obwohl die Konzentration so gering ist, daß die reine Lösung eines jeden Stoffes bei der gleichen Konzentration völlig unelastisch ist.

5. Man beobachtete stets ein Auftreten der Elastizität, wenn man unter dem Ultramikroskop langgestreckte feine Fäden erkennen kann. Sie finden sich sowohl in den konzentrierten Na-Stearatlösungen wie in den gemischten Lösungen. Die Fäden sind wahrscheinlich eine mesomorphe unbeständige Form des Na-Stearats. Sie bildet sich leicht in starken übersättigten reinen Lösungen, weil in diesen das Auftreten einer unbeständigen Form begünstigt wird. In den Gemischen bildet sie sich wahrscheinlich leichter, weil das Na-Oleat zur Bildung dieser Form stärker neigt.

6. Beim Altern der konzentrierten Na-Stearatlösungen nimmt die Viskosität ab, die Elastizität erreicht zuerst ein Maximum und sinkt dann gleichfalls. Ähnlich verhalten sich die Lösungen der Gemische.

7. Die Elastizität steigt regelmäßig mit wachsendem Gehalt an Na-Stearat. Der Einfluß eines veränderten Gehaltes an Na-Oleat wurde noch nicht eindeutig festgestellt.

8. Bei den Lösungen des von uns untersuchten Konzentrationsbereichs tritt die Elastizität beim Abkühlen erst unterhalb 20° auf; bei höherer Temperatur gehorchen die Lösungen dem Newtonschen Gesetz.

9. Es wurde die von McBain zuerst beobachtete Erscheinung wiedergefunden, daß Submikronen des Koagels längs einem Koagelfaden eindimensionale Brownsche Bewegungen ausführen können.

10. Reine Oleatlösungen sind kaum strömungsdoppelbrechend; wenn eine Spur Doppelbrechung vorhanden ist, so ist sie negativ. Na-Stearatlösungen sind positiv strömungsdoppelbrechend. Die Doppelbrechung wächst proportional dem Na-Stearatgehalt. Das gleiche gilt von den Lösungen der Gemische. Unter der Einwirkung der Kohlensäure der Luft geht die positive Doppelbrechung in eine negative über. Die positive regelmäßige Strömungsdoppelbrechung verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Abkühlen wieder auf. Die negative Strömungsdoppelbrechung, die unter dem Einfluß der Kohlensäure entstanden ist, verschwindet beim Erwärmen nicht. Sie beruht wohl auf der Bildung kleiner Mengen der unlöslichen Fettsäure.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Hans Julius Guido Jores, wurde geboren am 8. Januar 1898 zu Posen als Sohn des Zivilingenieurs Maximilian Jores und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Koch. Ich besuchte in Köln die Volksschule und die Vorschule der städtischen Oberrealschule, sodann war ich zwei Jahre in einem Alumnat in Grand Halleux in Belgien. Von dort aus kam ich zum Realgymnasium nach Witten an der Ruhr, wo ich im April 1917 mein Notabiturium machte. Vom Mai 1917 bis Januar 1919 war ich zum Heeresdienst eingezogen. Im Februar 1919 wurde ich an der Technischen Hochschule in Charlottenburg immatrikuliert und hörte Vorlesungen der Herren Professoren Kurlbaum, Hausmann, Scheffers, Reisner, Boost und Rothe. Im Januar 1920 wurde ich an der Universität Köln immatrikuliert. Ich besuchte dort die Praktika und hörte Vorlesungen der Herren Professoren Darapsky, Müller, Rinkel und Dr. Kesseler. Im Juli 1922 bestand ich das erste Verbandsexamen und im März 1923 das zweite Verbandsexamen. Von Köln aus ging ich an das Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elelektrochemie und arbeitete an meiner Doktorarbeit.